

säure keine Gallussäure zurückbildet; ich halte sie vielmehr für eine mit dem Tannin isomere Substanz.¹⁾ Welche Rolle bei ihrer Bildung die Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure spielen, bleibt einstweilen ein Räthsel.

Worms a. Rh., 7. Jnni 1884.

354. R. Flessa: Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalins.
(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist eine Reihe von gechlorten Phtalsäuren, unter ihnen die Perchlorphtalsäure dargestellt worden, und finden solche Säuren sogar technische Verwerthung, nämlich bei der fabrikmässigen Erzeugung von Farbstoffen der Eosingruppe.

Weit weniger studirt sind die gebromten Abkömmlinge der Phtalsäure.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Merz habe ich aus dem β -Naphtol durch energische Bromirung das Heptabromderivat zu erhalten gesucht, um hierauf von diesem aus durch passende Oxydation zur Perbromphtalsäure zu gelangen.

Meine Versuche, soweit sie bis jetzt vorliegen, haben zwar nicht völlig zum Ziel, d. h. zur Perbromphtalsäure geführt, aber sie lehren doch einen nicht weit davon abstehenden Körper, nämlich eine Tribromphtalsäure darstellen.

Pentabrom- β -Naphtol.

Ueber Versuche zur Gewinnung von gebromten Naphtolen hat schon J. Smith²⁾ Mittheilungen gemacht; er giebt an, dass bei der Einwirkung von Brom auf β -Naphtol in Eisessig je nach der Menge des Broms ein Monobrom- oder Tetrabromnaphtol entsteht. Es scheint, dass auf diesem Wege keine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Brom stattfindet.

¹⁾ Die Annahme, der Körper sei identisch mit Ellagengerbsäure, hat meines Dafürhaltens keine Berechtigung, zumal weder er, noch das eingangs der Abhandlung erwähnte anhydridische Produkt mit Salpetersäure rothe Farbenreaktion geben. Siehe übrigens auch die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung: »Erfahrungen über die Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und deren Anwendung.«

²⁾ Chem. News 49, 87. Chem. Soc. 35, 789.

Ich versuchte nun nach der von Gustavson¹⁾ angegebenen Bromirungsmethode höher gebromte Naphtole resp. das Perbromnaphtol zu erhalten.

In einem grossen Ueberschuss von mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetem Brom löste ich unter guter Kühlung 2—3 g Aluminium auf, welches in kleinen Stückchen eingetragen wurde, da Aluminium und Brom nach kurzer Berührung unter lebhafter Feuererscheinung und unter Funkensprühen auf einander wirken. In den auf 0° gekühlten Kolben brachte ich nun nach und nach in kleinen Portionen 10 g β -Naphtol. Die Reaktion geht anfangs so heftig vor sich, dass grosse Bromverluste nur bei sehr guter Kühlung vermieden werden können. Bromwasserstoff entweicht in Strömen.

Nach einiger Zeit findet beim Eintragen neuer Mengen des Naphtols nur noch geringe Reaktion statt, indem der Kolbeninhalt zusammenbackt und fest zu werden beginnt; durch starkes Schütteln und Zufügen von weiterem Brom bleibt jedoch das Reaktionsprodukt in einem breiigen Zustande und wird so die Einwirkung eine gleichmässige und vollständige.

Als bei 0° keine weitere Entwicklung von Bromwasserstoff mehr zu bemerken war, erwärmte ich auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der von neuem eingetretenen Bromwasserstoffentwicklung.

Im Kolben blieb nach dem Verjagen des überschüssigen Broms eine homogen braun gefärbte, harte Masse zurück, die nach mehrmaligem Ausziehen mit warmer, concentrirter Salzsäure, wodurch das vorhandene Aluminium entfernt wurde, eine hellgelbe Farbe annahm.

Das Reaktionsprodukt war unlöslich in Aether, Alkohol, Eisessig; in heissem Benzol löste es sich nur wenig auf, wogegen siedendes Xylol und Cumol beträchtliche Mengen aufnahmen. Zum Umkrystallisiren eignen sich jedoch diese Flüssigkeiten nicht gut, indem die verunreinigenden Substanzen ebenfalls gelöst werden.

Bessere Dienste leisten heisses Nitrobenzol und Terpentinöl. Aus ersterem scheidet sich beim Erkalten ein in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren nahezu farblos wird.

Rascher noch gelangt man ans Ziel, wenn man das Reaktionsprodukt mit kaltem Benzol oder Toluol auszieht, wodurch der grösste Theil der färbenden Bestandtheile entfernt wird, alsdann den Rückstand in Phenol löst und die Lösung mit überschüssigem Aether fällt.

Man erhält einen nahezu weissen, krystallinischen Niederschlag.

Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen stimmen auf die Formel eines Pentabromnaphtols, $C_{10}H_2Br_5 \cdot OH$.

¹⁾ Berl. Ber. 10, 971.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	22.26	22.58	22.48 pCt.
Wasserstoff	0.55	0.70	0.73 »
Brom	74.21	73.81	74.41 »

Das Pentabromnaphtol stellt einen weissen, etwas ins Gelbliche schimmernden, nadlig krystallinischen Körper vor, der bei 237° schmilzt. In heisser Lauge ist er nur sehr schwer löslich, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Kalium- oder Natriumverbindung als voluminöser, feiner, krystallinischer Niederschlag aus. Sehr schön krystallisirt erhielt ich die Natriumverbindung, als ich das Pentabromnaphtol in verdünntem Alkohol suspendirte, Aetznatron zufügte und erwärmte. Zu dem heissen Filtrat brachte ich warmes Wasser, worauf sich beim Erkalten zolllange, weisse, seidenglänzende, elastische Nadeln von Pentabromnaphtol-Natrium ausschieden. Die Verbindung ist frei von Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Natrium	4.09	3.85 pCt.

Die Ausbeute an Pentabromnaphtol ist eine sehr gute, indem aus 10 g β -Naphtol 33 g Pentabromnaphtol, d. h. reichlich 90 pCt. des theoretisch möglichen Betrages erhalten werden.

Oxydation des Pentabromnaphtols mit Salpetersäure.

a) Tetrabrom- β -naphtochinon.

Es war zu erwarten, dass durch Oxydation der Pentabromverbindung eine höher gebromte Orthophtalsäure entstehen würde.

Ein Versuch im Reagenrohr zeigte mir, dass sogar verdünnte Salpetersäure schon bei 100° auf das gebromte Naphtol einwirkt, wobei dieses in einen gleichmässig roth gefärbten Körper übergeht. Derselbe war noch keine Säure, sondern ein Oxydationszwischenprodukt.

Ich erhitzte nun je 10 g des Pentabromnaphtols mit 100 ccm Salpetersäure vom Volumengewicht 1.15 am Rückflusskühler; sehr bald erfolgte eine lebhafte Reaktion und entwichen Stickstoffperoxyd und Bromdämpfe. Nach zweistündigem Erhitzen hatte alle Gasentwicklung aufgehört, weshalb ich das jetzt zinnoberroth gefärbte Produkt von der Salpetersäure trennte, gut auswusch und umzukrystallisiren versuchte; es löste sich in geringer Menge in warmem Aether und Alkohol, etwas reichlicher in siedendem Eisessig und Chloroform, be- trächtlich aber in heissem Benzol, aus welcher Lösung ich den Körper mittelst Petroläther rein erhalten konnte. Durch wenig Petroläther

wurde zuerst harzige Masse, dann aus dem Filtrat durch mehr Petroläther die reine Verbindung gefällt.

Diese Verbindung schießt aus allen Lösungsmitteln nur in krystallinischen Körnern an, welche eine zinnoberrothe Farbe besitzen und bei 164⁰ schmelzen.

Ihre Analyse ergab, dass ein Tetrabromnaphthochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$ entstanden war.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	25.31	24.78	25.85	25.73 pCt.
Wasserstoff	0.42	0.69	0.85	0.88 »
Brom	67.51	67.08	67.25	— »

Das Tetrabromnaphthochinon löst sich in warmer Kali- und Natronlauge in reichlicher Menge, aber nicht unverändert auf. Durch überschüssige Salpetersäure wird aus dieser Lösung eine schwach gelblich gefärbte Substanz abgeschieden und im Filtrat davon entsteht durch Silbernitrat ein starker Niederschlag von Bromsilber.

In heisser Sodalösung ist das Chinon nur wenig löslich.

Die Ausbeute an Tetrabromnaphthochinon beträgt etwas mehr als 85 pCt. der theoretischen Menge.

b) Tribromphtalsäure.

Zur Zeit, da ich meine Versuche anfang, war eine mehr denn einfach gebromte Phtalsäure nicht mit Sicherheit bekannt.

Faust¹⁾ erhielt beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 120⁰ bis 200⁰ eine Monobromphtalsäure, ebenso bekam Guareschi²⁾ bei der Oxydation von α -Dibromnaphthalin mittelst Salpetersäure eine Monobromphtalsäure und auch J. Smith³⁾ giebt an, dass Kaliumpermanganat das Tetrabrom- β -naphthol nur in eine einfach gebromte Phtalsäure überführt.

Obiges Chinon versuchte ich nun weiter zu oxydiren resp. in eine Bromphtalsäure zu verwandeln, indem ich je 5 g mit 50 ccm Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 im Rohr erhitzte. Nach fünfständigem Erhitzen auf 120⁰ war das Chinon noch nicht verändert; ich steigerte deshalb die Temperatur auf 150⁰ und beobachtete nach sechsständigem Erhitzen, dass nahezu vollständige Lösung eingetreten war.

In den Versuchsröhren befand sich eine tief braun gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten prachtvolle, etwas gelbliche, sternförmig gruppirte, seidenglänzende Nadeln ausschied.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 62.

²⁾ Berl. Ber. 10, 294.

³⁾ Berl. Ber. 12, 680.

Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck. Bei nochmaligem zweistündigem Erhitzen auf 150° trat nur noch wenig Druck auf und das in Salpetersäure schwer lösliche Reaktionsprodukt setzte sich jetzt in schön ausgebildeten dicken Krystallen an den Röhrenwänden ab.

Die von Salpetersäure durch Abwaschen mit Wasser befreiten Krystalle lösen sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Lauge und Ammoniak. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich, während heisses Wasser beträchtliche Mengen aufnimmt, die beim Erkalten als kleine, silberglänzende Blättchen auskrystallisiren.

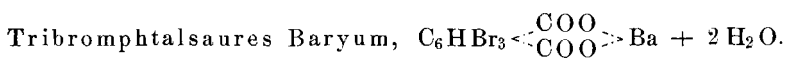
Eine bequemere und schnellere Reinigung der neuen Säure erzielt man durch ihre Aufnahme in wenig Aether und Fällen dieser Lösung mit Petroläther, in welchem die Säure nahezu unlöslich ist. Sie scheidet sich so gut wie vollständig in voluminösen, weissen, nadelig krystallinischen Flocken aus.

Ihre Analyse lieferte die folgenden Procentzahlen, welche auf eine Tribromphtalsäure $C_6HBr_3(COOH)_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	23.82	24.01	24.07	24.16 pCt.
Wasserstoff	0.74	1.00	1.07	1.29 »
Brom	59.55	59.03	59.69	— »

Mit Alkalien bildet die Tribromphtalsäure in Wasser leicht lösliche Salze. Mineralsäuren fällen sie aus den wässrigen Salzlösungen krystallinisch.

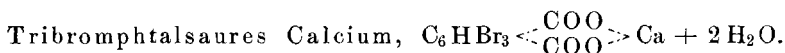
Die Salze der Erdalkalimetalle sind in Wasser schwer löslich und die übrigen Metallsalze nahezu unlöslich.



Wird die Säure in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der jedoch nach längerem Stehen krystallinische Struktur annimmt. In viel heissem Wasser ist der Niederschlag löslich, und kann aus dieser Lösung in schönen, rosettenförmig gruppirten Blättchen erhalten werden.

Baryumgehalt der bei 100° getrockneten Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	25.46	25.00 pCt.



Dieses Salz wurde in übereinstimmender Weise wie das Baryum-salz erhalten. Es löst sich beträchtlich schon in kaltem, leicht in heissem Wasser auf, woraus es in weissen Blättchen auskrystallisirt.

Bei 100⁰ getrocknetes Salz:

	Berechnet	Gefunden
Calcium	9.07	9.25 pCt.

Tribromphtalsaures Silber, $C_8HBr_3 \begin{matrix} \text{COO Ag} \\ \text{COO Ag} \end{matrix}$

Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber als ein weisser, flockiger Körper nieder. In heissem Wasser ist es etwas löslich; dem Lichte ausgesetzt bleibt es unverändert.

	Berechnet	Gefunden
Silber	35.00	35.42 pCt.

Die Tribromphtalsäure schmilzt zwischen 190 und 191⁰ und verwandelt sich über diese Temperatur hinaus erhitzt unter Wasserabspaltung in

Tribromphtalsäureanhydrid, $C_8HBr_3 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{>} \text{O}$,

welches in schönen weissen Blättchen sublimirt, die bei 157⁰ schmelzen und ohne alle Zersetzung flüchtig sind.

Das Anhydrid ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich; in kochendem geht es unter Wasseraufnahme in die ursprüngliche Säure mit dem Schmelzpunkt 191⁰ über.

In den anderen üblichen Lösungsmitteln, als Alkohol, Aether, Holzgeist u. s. w., ist das Anhydrid leicht löslich.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	24.93	25.13 pCt.
Wasserstoff	0.26	0.82 »

Durch Zusammenschmelzen von Tribromphtalsäureanhydrid mit Resorcin entsteht ein Körper, der in den chemischen und physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Fluorescein zeigt, auch durch Brom in einen schön tingirenden Farbstoff, offenbar in ein höher gebromtes Eosin, übergeht.

Versuche, um aus dem Pentabromnaphtol die Heptabromverbindung darzustellen, scheinen ein gutes Resultat zu geben, insofern beim Erhitzen des ersteren Körpers mit aluminiumbromidhaltigem Brom auf 100⁰ reichlich Bromwasserstoff entsteht. Das Versuchsrohr enthielt nach fünfzehnstündiger Operationsdauer neben Aluminiumbromid und überschüssigem Brom eine rothbraun gefärbte Masse, die auch nach dem Verjagen des Broms und mehrmaligem Ausziehen mit Salzsäure ihre Farbe nicht veränderte.

Auch hier nimmt das Benzol beim Schütteln die braun färbenden Schmierer auf, während ein schon ziemlich hellgelb gefärbter, anscheinend nicht krystallinischer Körper zurückbleibt. In Aether und Alkohol ist er unlöslich, dagegen löst er sich in viel heissem Benzol, noch besser in heissem Toluol und krystallisirt daraus in schönen schwach gelb gefärbten, sternförmig gruppirten Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren nahezu farblos erhalten wurden.

Salpetersäure vom Vg. 1.15 wirkt nur schwer auf diesen Körper ein. Erst nach 3tägigem Erhitzen auf 150° trat Lösung ein. Beim Erkalten krystallisirte aus der hellgelb gefärbten Lösung in schönen Nadeln eine Substanz aus, die mit rothen Körnchen vermischt war.

Von Wasser wird die entstandene neue Säure nur sehr schwer aufgenommen, aber von Aether und Alkohol leicht gelöst und kann sie daraus umkrystallisirt und gereinigt werden.

Zuletzt noch einige Worte über die Bromirung des Phtalsäureanhydrids bei Gegenwart von Aluminiumbromid.

Das Brom wirkt auf Phtalsäureanhydrid in der Kälte, selbst wenn Aluminiumbromid zugegen ist, fast gar nicht ein, auch beim Digeriren auf dem Wasserbade, ferner beim Erwärmen während zwölf Stunden auf 100° entstand nur wenig Bromwasserstoff. Daher wurde höher, und zwar 6 Stunden auf 120° erhitzt. Die Versuchsröhren öffneten sich unter schwachem Druck, immerhin hatte sich etwas mehr Bromwasserstoff gebildet, aber zugleich nachgewiesenes Kohlendioxyd zeigt an, dass auch schon ein Theil der Phtalsäure zersetzt war.

Aus dem braun aussehenden Reaktionsprodukt entfernte ich durch schwaches Erwärmen das überflüssige Brom und extrahirte die weiss gewordene Masse mit Salzsäure, hierauf mit warmem Wasser.

Hierbei ging ein grosser Theil der Masse in Lösung, aus welcher sich beim Erkalten prismatische Kryställchen absetzten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Säure überzeugte mich die Abwesenheit von Brom, Bestimmung des Schmelzpunktes und Darstellung des Anhydrides, dass unveränderte Phtalsäure vorlag.

Die Säure schmolz bei 184° . Durch Sublimation wurde daraus in zolllangen Nadeln Phtalsäureanhydrid erhalten, das genau bei 128° schmolz.

Der geringere, in Wasser schwerer lösliche Theil erwies sich als stark bromhaltig und war allem Anschein nach ein Gemenge verschiedener gebromter Säuren, da trotz mehrmaligen Umkrystallisirens kein einheitlicher Schmelzpunkt erzielt werden konnte.

Weitere Versuche über die direkte Bromirung des Phtalsäureanhydrides sind unter solchen Umständen als wenig versprechend nicht vorgenommen worden.

Durch veränderte Lebensstellung sehe ich mich genöthigt, das weitere Studium der Derivate der Tribromphtalsäure, sowie die Versuche über die Darstellung der Perbromphtalsäure aufzugeben, doch sind diese Untersuchungen bereits von anderer Seite aufgenommen worden¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Durch Bromirung von β -Naphтол bei Gegenwart von Aluminiumbromid zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade entsteht ein Pentabromnaphтол. Dasselbe ist in Alkohol und Aether sozusagen unlöslich, in warmem Benzol nur wenig, dagegen in heissem Nitrobenzol und Terpentinöl leicht löslich und krystallisirt es aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in Nadeln. Schmelzpunkt 237°. Die Kalium- und Natriumverbindung des gebromten Naphтоls werden selbst von kochendem Wasser nur spärlich gelöst.

Durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure bei 100° geht das Pentabromnaphтол in

2. ein Tetrabromnaphтоchinon über, welches aus heissem Benzol in rothen krystallinischen Körnern anschießt, die bei 146° schmelzen.

3. Das Tetrabromnaphтоchinon liefert bei 150° mit verdünnter Salpetersäure eine Tribromphtalsäure, die zwischen 190—191° schmilzt, und etwas höher erhitzt in ihr Anhydrid vom Schmelzpunkt 157° übergeht. Mit Resorcin zusammengeschmolzen, bildet das Anhydrid einen dem Fluorescein ähnlichen Körper.

4. Durch direkte Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf Phtalsäureanhydrid entstehen nur geringe Mengen von gebromten Säuren.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

¹⁾ Ueber höhere Bromderivate des α -Naphтоls und Oxydationsverhältnisse dieser Körper sowie des Tetrabrom-*o*-Xylols wird Hr. Blümlein demnächst Mittheilungen machen.

V. Merz.